

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003－59495
(P2003－59495A)

(43)公開日 平成15年2月28日(2003.2.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	4/86
	8/02		8/02
	8/12		8/12
			T 5 H 0 1 8
			K 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2002－186149(P2002－186149)
(22)出願日 平成14年6月26日(2002.6.26)
(31)優先権主張番号 1 0 1 3 0 7 8 3, 7
(32)優先日 平成13年6月26日(2001.6.26)
(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 595123069
ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国 デー67056 ルート
ビヒシャフェン(番地なし)
(72)発明者 シュテファン、ピターリッヒ
ドイツ、67246、ディルムシュタイン、フ
ォンゲーターシュトラッセ、26ペー
(74)代理人 100100354
弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【課題】950℃以下の温度で動作可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】本発明は、カソード、アノードおよび電解質を含み、少なくともカソードが、組成式 $(Sr_{1-x}Ca_x)_{1-y}A_yMn_{1-z}B_zO_{3-\delta}$ (式中、Aが、Ba、Pb、Na、K、Y、およびランタニドから成る群から選択された少なくとも1種の元素を表わし、Bが、Mg、Al、Ga、In、Sn、元素周期律表の第4副族、第5副族、第6副族に属する元素から成る群から選択された少なくとも1種の元素を表わし、xが、0.2以上0.8以下の値を表わし、yが、0以上0.4以下の値を表わし、zが、0以上1未満の値を表わし、 δ が、電気的中性の原理を満足するために必要な値を表わす。)で表わされる物質を含む、穏和な動作温度で動作する燃料電池。を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カソード、アノードおよび電解質を含み、少なくともカソードが、組成式



(式中、Aが、Ba、Pb、Na、K、Y、およびランタニドから成る群から選択された少なくとも1種の元素を表わし、

Bが、Mg、Al、Ga、In、Sn、元素周期律表の第4副族、第5副族、第6副族に属する元素から成る群から選択された少なくとも1種の元素を表わし、

xが、0.2以上0.8以下の値を表わし、

yが、0以上0.4以下の値を表わし、

zが、0以上1未満の値を表わし、

δ が、電気的中性の原理を満足するために必要な値を表わす。)で表わされる物質を含む、穏和な動作温度で動作する燃料電池。

【請求項2】yおよびzが、それぞれ0を表わすことを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】xが、0.4以上0.6以下の値を表わすことを特徴とする、請求項1または2に記載の燃料電池。

【請求項4】Bが、バナジウム、ニオブおよびタンタルのうちの少なくとも1種の元素を表わすことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項5】前記動作温度が、400～700℃の範囲であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項6】前記電解質が、請求項1～4のいずれかに記載された組成式で表される物質、酸化物型酸化物イオン伝導体または固体酸化物型プロトン伝導体のいずれかを含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項7】前記電解質が、TZP(正方晶系のジルコニアの多結晶)、SSZ(立方晶系の酸化スカンジウムドーパ安定化ジルコニア)、LSGM(ペロブスカイト型構造を有するランタン-ストロンチウム-ガリウム-マグネシウム酸化物)、CGO(酸化ガドリニウムドーパ酸化セリウム)、 $BiCuVO_x$ ($Bi_4V_{1.9}BiCu_{0.2}O_{10.7}$) および $BiErO_x$ [$(Bi_2O)_{0.8}(Er_2O_3)_{0.2}$] から成る群から選択された、少なくとも1種の物質を含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項8】前記アノードが、電気伝導性酸化物のセラミック物質または金属を含むことを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項9】前記アノードが、金属と酸化物イオン伝導性物質との複合構造体または触媒活性成分を備えた混合伝導性物質を含むことを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項10】前記アノードが、前記電解質層上に多孔質層として形成されていることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池、特に固体酸化物型燃料電池に関する。

【0002】

【従来技術】燃料電池は化学的エネルギーを電気的エネルギーに変換するエネルギー変換器である。燃料電池では電気分解と逆の反応が起こる。今日では様々な種類の燃料電池が知られており、これらは通常は動作温度の点で互いに異なる。しかしながら、電池の構成は全ての種類の電池において原則として同一である。通常これらの電池は、反応が起こるアノードとカソードの2つの電極とこの2つの電極間に存在する電解質から構成されている。この電解質は3つの機能を有している。即ち、イオン接触を提供する機能、電気的接触を阻止する機能に加えて、両電極に供給されるガスの分離を確保する機能を有している。通常は電極に酸化還元反応によって反応するガスが供給される。例えば、アノードには水素が供給され、カソードには酸素が供給される。

【0003】現在公知の燃料電池の種類は、例えば、比較的低温域(200℃以下)で動作する燃料電池(例えばアルカリ型燃料電池、高分子電解質型燃料電池およびリン酸型燃料電池)と、中温域および高温域(500～1000℃)で動作する燃料電池に分けることができる。

【0004】低温型の燃料電池ではほとんどの場合にカソード側の燃料ガスとして水素が必要であるのに対し、中温域および高温域で動作する燃料電池には他の燃料ガス(例えばメタンまたはメタノール)が供給され、これらの燃料ガスがアノード室で進行する化学反応、特にいわゆる内部改質反応によって反応し、この反応で上記燃料ガスから水素が生成する。使用されるエネルギー媒体が水素単体ではなく化学結合をした水素である場合には、そうでない場合に必要となる水素の製造および精製のための費用が顕著に減少するかまたは全く必要なくなるため、中温域および高温域で動作する燃料電池の上述のような性質は低温型燃料電池に比較して有利であると言える。

【0005】中温型および高温型の燃料電池は、溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)および固体酸化物型燃料電池(SOFC)の形態で実施されている。MCFCは約650℃の温度で動作する。しかしながらこの種の燃料電池では、電解質の欠損および腐蝕のために、そして動作時間中の電解質の性質の望ましくない変化のために、大きな問題が発生する。SOFCにおいては、燃料ガスはアノード室に、酸素含有ガス(一般的には空気)はカソード室に供給される。酸素はカソード室とカソードの

境界で電子を受けとって酸化物イオンに変換する。酸化物イオンは酸素の活量の勾配に促されて酸化物電解質中を移動し、アノード側の燃料ガスと電子を放出しながら反応する。電解質は基本的に電子を伝導せず酸化物イオンのみを伝導するため、電荷の均衡化は外部電流回路を介してのみ起こる。この現象が、電子エネルギーの発生において上述の仕組みが好適であることの基礎となっている。

【0006】従って、各電極はそれぞれ2つの機能を有している必要がある。即ち、カソードは酸素分子から酸化物イオンに変換するとともに電子を供給する機能を有しており、アノードは燃料ガスと酸化物イオンとの反応を引き起こすとともに電子を放出する機能を有している必要がある。

【0007】これらの機能は、第1に、それぞれの電極を本質的に電子伝導性物質（一般的には金属）で形成して多孔質層として電極上に配置する方法によって達成することができる。この場合には、それぞれの反応はガス／電子伝導体／酸化物イオン伝導体の3相界面でのみ起こる。慣用的な固体酸化物型燃料電池においてアノード側に一般的に使用される金属と酸化物イオン伝導性物質との複合構造体（いわゆるサーメット）もまた応用されている。

【0008】第2に、使用される電極物質は、酸化物イオンと電子の双方に対して高い伝導度を示したまたは高い酸素拡散率を示す、いわゆる混合伝導性セラミック物質（例えばUS4751152参照）であってもよい。この種類の物質は、電解質上に緻密層として配置されてもよく多孔質であってもよい。それぞれの反応は、ガス／電極の界面全域で起こる。特に、カソードとして混合伝導性セラミック物質は金属物質に比較してしばしば有利である。というのは、カソードとして使用される金属物質は高い酸化安定性を有している必要があるが、このためには高価な貴金属（例えば白金）を使用する必要があるからである。

【0009】WO99/33134は、式 ABO_3 （Aはランタニドの混合物を含み、少なくとも1種の希土類元素およびアルカリ土類金属の中の1元素でドーピングされており、BはMnを含み、Mg、Al、Cr、Ni、Co、またはFeでドーピングされている。）で表わされるペロブスカイト型結晶構造を有する固体酸化物の燃料電池における空気極の構成に関する。

【0010】この従来技術における固体酸化物型燃料電池（SOFC）は約950℃の温度で動作する。この高温動作である点は、特に使用される物質の腐蝕のために、特にこの物質に関係して大きな技術的問題を引き起こす。重要な点としては、複数の単電池（セル）を重ねたセルスタックでは、特に還元状態および酸化状態の双方で安定でなければならない双極子板が必要であることが挙げられる。

【0011】さらに、電池のセラミックに対する容認できない熱負荷を回避するために、燃料および燃焼用空気はかなり高温に予熱しなければならない。その上、電力－熱連結系における廃熱の最適利用がより困難である。

【0012】

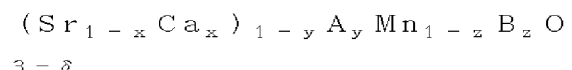
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来は、電解質として使用される酸化物における電荷輸送を担う酸化物イオンの伝導度を適切に確保するために、SOFCでは上述のような高温が不可欠であった。原則として、電解質物質の伝導度の減少によって引き起こされる電解質層の抵抗の増加は電解質層の厚みを対応して減少させることによって補償することができるが、電極の少なくとも一方は適切な機械的安定性を確保するために強化されていなくてはならない。しかしながら、この強化は、上述の電極のうちの2つの種類において新たな問題を引き起こす。即ち、多孔質電極の場合には、ガス室から3相界面までの拡散経路が長くなるため電力を低下させる拡散過電圧を招く（J. W. Kim, A. Virkar, K. Z. Fung, K. Metha, S. C. SinghalによるJ. Electrochem. Soc. 146（1999）69参照）。貴金属電極の場合には、電極の強化はコストの面で避けなければならない。

【0013】固体酸化物型燃料電池における電極として好適であることを示した従来の混合伝導性物質も同様に、工業用として適当な伝導度または酸素拡散率を達成するために高温での動作を必要とする（B. C. H. SteeleによるSolid State Ionics, 134（2000）3-20参照）。

【0014】本発明の目的は、950℃以下の温度で動作する燃料電池であって、今日の燃料電池の動作原理における特有の問題点が回避されている燃料電池を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】発明者等は、上記目的は、カソード、アノードおよび電解質を含み、少なくともカソードが、組成式



（式中、Aが、Ba、Pb、Na、K、Y、およびランタニドから成る群から選択された少なくとも1種の元素を表わし、Bが、Mg、Al、Ga、In、Sn、元素周期律表の第4副族、第5副族、第6副族に属する元素から成る群から選択された少なくとも1種の元素を表わし、xが、0.2以上0.8以下の値を表わし、yが、0以上0.4以下の値を表わし、zが、0以上1未満の値を表わし、δが、電気的中性の原理を満足するために必要な値を表わす。）で表わされるペロブスカイト型構造を有する物質を含む、穏和な動作温度で動作する燃料電池の発明によって達成されることを発見した。

【0016】本明細書において、“穏和な動作温度”とは、300～800℃、好ましくは400～700℃、特に好ましくは500～650℃の温度を意味する。

【0017】組成式 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{A}_y\text{Mn}_{1-z}\text{B}_z\text{O}_{3-\delta}$ で表わされる物質の幾つかは、D E-A-19826496およびLabrincha, J. A. および Irvine, J. T. S. による Bo l. Sec. Esp. Ceram. Vidrio, 34 [5-6] 405～408 (1995) に記載されているが、燃料電池におけるカソード物質としての使用については開示されていない。

【0018】

【発明の実施の形態】950℃より十分に低い温度で、この物質は大きな化学拡散係数を有している。化学拡散係数とは、拡散率（成分拡散係数）といわれるワグナー因子との積に対応する。電気伝導が本質的に1種のイオン種と1種の電子種によってのみ生じる固体のワグナー因子Wは、以下のように表わされる。

【0019】

【数1】

$$W = t_e \frac{\partial \ln a_i^*}{\partial \ln c_i^*}$$

【0020】上式において、 t_e は電子の移動度を表わし、 a_i はイオンの中性種の活量を表わし、 c_i はイオンの中性種の濃度を表わす。

【0021】本発明の物質におけるBは、好ましくはバナジウム、ニオブおよびタンタルのうちの少なくとも1種の元素であるのが好ましい。これらの元素を含む物質は高いワグナー因子を示し、結果的に高い拡散係数を示す。

【0022】本発明の好ましい形態では、本発明の燃料電池の少なくともカソードが、 y および z がそれぞれ0である組成式 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ で表わされる物質を含む。 x は0.4～0.6の値であるのが特に好ましく、中でも x が0.5である組成式 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{MnO}_{3-\delta}$ で表わされる物質を含むのが好ましい。この物質は、意外にも、約300℃の

温度でさえ、拡散率（成分拡散係数）から決定される $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}^2$ （化学平衡時）の酸素伝導度と、 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}^2$ （化学平衡時）の電気伝導度を示す。この場合の拡散率そのものは約 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ である。この点は、上述のカルシウム-ストロンチウム-マンガン酸化物より2桁小さい化学拡散係数を示す公知のLSMO型（ランタン-ストロンチウム-マンガン酸化物、特にB位がドーピングされていてもよい。）のペロブスカイト型物質（A. Belzner, T. M. GuerおよびR. A. HugginsによるSolid State Ionics 40/41, 535～538 (1990) 参照）に対する顕著な改良を意味する。しかしながら、本発明の燃料電池におけるカソード物質として上記物質が好適であることを示す重要な点は、特にこの物質において驚くほどに大きい化学拡散係数の値である。化学拡散係数は、300℃で約 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、上述のLSMOの値より少なくとも2桁大きい。

【0023】本発明の好ましい形態では、電解質は少なくとも1種の固体イオン伝導体を含む。一般的に、酸化イットリウム（または酸化カルシウム）のドーピングにより立方晶系で安定化している酸化ジルコニウム（YSZ）が、SOFCにおける電解質として使用される。しかしながら、本発明の燃料電池が使用されるような穏和な温度では、他の数種の固体イオン伝導体の方がより高い伝導度を示す。本発明における電解質は、好ましくは、TZP（正方晶系ジルコニアの多結晶）、SSZ（酸化スカンジウムドーピング立方晶系安定化酸化ジルコニウム）、LSGM（ペロブスカイト型構造を有するランタン-ストロンチウム-ガリウム-マグネシウム酸化物）、CGO（酸化ガドリニウムドーピング酸化セリウム）、 BiCuVO_x ($\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{BiCu}_{0.2}\text{O}_{10.7}$) および BiErO_x [$(\text{Bi}_2\text{O})_{0.8}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.2}$] から成る群から選択された、少なくとも1種の物質を含む。それぞれの物質における500℃および600℃でのイオン伝導度 σ を以下の表に示す。

【0024】

【表1】

イオン伝導体	500℃での σ [S/cm]	600℃での σ [S/cm]	参考文献
YSZ	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	[1]
TZP	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	[2,3]
SSZ	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	[4]
LSGM	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	[5]
CGO	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	[6,7]
BiCuVOx	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$	[8]
BiErOx	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	[7]

参考文献

- [1] T.H. Etsell, S.N. Flengas, Chem. Rev. 70, 339 (1970)
- [2] W. Weppner and H. Schubert, Adv. in Ceramics 24 (Science and Technology of Zirconia III), 837 (1988)
- [3] W. Weppner, Solid State Ionics 52, 15 (1992)
- [4] S.P.S. Badwal, J. Mater. Sci. 22, 4125 (1987); S.P.S. Badwal and J. Drennan, Solid State Ionics 53-56, 769 (1992)
- [5] T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayama, H. Furutani and Y. Takita, Ionics 4, 395 (1998); T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, J. Am. Chem. Soc. 116, 3801 (1994)
- [6] H.L. Tuller and A.S. Nowick, J. Electrochem. Soc. 122, 255 (1975)
- [7] H. Inaba, H. Tagawa, Solid State Ionics 83, 1 (1996)
- [8] E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham and G. Nowogrocki, Solid State Ionics 70/71, 259 (1994)

【0025】表から明確のように、これらの化合物のうちの4つは、600℃の温度においてさえ、 10^{-2} S/cm以上のイオン伝導度を有している。しかしながら、重要なのは、上述のように、比抵抗（または比伝導度）ではなく層の実際の抵抗である。電解質層は、好ましくは0.1～100μm、特に好ましくは1～10μmの厚さを有する。基材として（本発明において記載するような）混合伝導性電極材料を使用して気密法により製造することができる10μmの層厚では、 10^{-2} S/cmの伝導度では単位面積あたりの抵抗が0.1Ω/cm²になる。従って、電流が1A/cm²の場合には、 $i^2 R = 0.1$ W/cm²の損失が生じる。この値は、上記電流密度で約1Vの電圧を印可したときに達成される1W/cm²の電力では10%のエネルギー損失にすぎず、同様に工業的に意味のある0.1A/cm²の電流密度の場合には1%のエネルギー損失にすぎない。電解質層の厚みが1μmに減少した場合には、同様の計算をすると、500℃～600℃で 10^{-3} ～ 10^{-4} S/cmの伝導度を有するYSZのような慣用的で比較的安価な材料を使用した場合でさえ、工業的に使用可能な電流密度における電解質のオーム抵抗によるエネルギー損失が10%以下になる。

【0026】固体イオン伝導体は、抵抗をできるだけ小さく保つように、先行技術において慣用的な方法を使用して厚層または薄層として製造する。電解質層は、本発明の燃料電池のために提案されたカソード物質（同時に基材の役割を果たすカソード物質）上に形成することが

できる（公知のSiemens-Westinghouseのチューブ技術に類似しているが、この公知の技術では、電解質に対する酸素の拡散速度を十分に高く保つために基質として多孔質のカソード物質を使用している）。

【0027】本発明の別の好適な形態では、電解質はGdドーパセリウム酸バリウム（ $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x}$ [N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niihara and T. GamoによるSolid State Ionics 53-56, 998 (1992) 参照] のような固体酸化物プロトン伝導体を含む。この種類の物質では、水分子の輸送はプロトンの輸送の方向と逆方向に生じる。この場合には、単体のまたは化学的に結合した形態のカーボンを含む燃料ガスはアノードで電解質を通して拡散してきた水と水素を形成しながら反応し、さらに本質的に二酸化炭素および／または二酸化炭素を含む気体混合物を与える。水素は電子を放出してプロトンを形成し、電解質中をカソードに向かって移動する。プロトンは、電解質／カソード界面でカソード物質中を通して輸送された酸化物イオンと反応して水を形成し、この水が順番にアノード側に拡散していく。カソード物質／電解質／カソードガスの3相界面が存在するように、即ちカソードがガス室から電解質に向けて連続的な孔を有しているようにカソードが設計されている場合には、形成された水蒸気の一部はカソード室に輸送されてもよい。

【0028】アノードとしては、一方では目的とする温

度範囲で適当な電気伝導度を有しており、他方では電解質層中を輸送されたイオンと燃料ガスとの高速の化学反応を達成するような物質を使用する。アノード物質は少なくとも1種の触媒成分を含むのが好ましい。

【0029】アノードは、

・酸化物イオンと水素とによる水の形成の反応、および／または、

・酸化物イオンと炭素含有化合物とによる、特にCOおよび／またはCO₂形成反応、および／または、

・水と炭素含有化合物とによる、特に水素またはプロトン（同時に電子が放出される）形成反応、を触媒する。

【0030】この触媒反応は、例えば、本質的に電子を伝導する物質でアノードを形成することによって達成することができる。本発明の好ましい形態では、アノードは電気伝導性酸化物のセラミック物質または金属を含む。

【0031】この金属としては、ニッケルまたは白金、ルテニウムまたはパラジウムのような貴金属、またはこれらの物質の合金が好ましい。アノードは多孔質層の形態の電解質上に設けてもよい。この場合にはそれぞれの反応は燃料ガス／電解質／酸化物イオン伝導体の3相界面で起こる。

【0032】本発明の別の好ましい形態では、アノードは金属および酸化物イオン伝導性物質の複合構造体を含む。この形態のアノードは、本質的に電子を伝導する物質と共に、例えば電解質として好適な物質の1種、またはこれらの物質の混合物を含む。本質的に電子を伝導する物質は、この場合は電子を伝導する酸化物のセラミック物質または金属である。存在させる金属は、例えば、ニッケルまたは白金、ルテニウムまたはパラジウムのような貴金属、またはこれらの物質の合金であってもよい。この種の構造体は、WO98/19351に記載されているようないわゆるナノ構造の固体電解質を使用して好適に形成することができる。この場合にアノード反応は燃料ガス／電子伝導体／酸化物イオン伝導体の3相界面でおこるため、このような物質から形成されるアノードは多孔質であるのが好ましい。この例としてはCGOとLa-Sr-Co-Fe酸化物との混合物が挙げられる。

【0033】本発明の別の好ましい形態では、アノードは触媒活性成分と混合伝導体とを含む。アノード物質の上述の触媒反応における触媒活性は、触媒活性成分の混合によって向上する。この例としては、それぞれ微結晶のPtおよびRu粒子を混合したSrドープランタン-マンガン酸化物LaMnO₃ (LSM) またはSmドープ酸化セリウム (SDC) が挙げられる (M. WatanabeらによるJ. Electrochem. Soc. 141 (1994) 342ページ以降参照)。

【0034】本発明におけるアノードは、好ましくは電解質上に多孔層として形成する。アノードの多孔率はガ

ス輸送に適切な範囲であるべきである。この目的のためには、理論密度の50～85%の密度を有する電極、即ち15～50%の多孔率を有する電極が好ましい。本発明における電極の厚さは0.01～1mmであるのが好ましい。

【0035】それぞれの層の安定化のために、好ましくは酸化物材料の中間層を、アノードと電解質層との間およびカソードと電解質層との間のそれぞれに配置することもできる。この種類の中間層はもちろん好適なイオン-電気伝導性を有している必要がある。この場合の“好適なイオン-電気伝導性”と言う語は、中間層が電極と電解質の間にバリアー層を形成せず、それぞれ隣接する電極または電解質と同様のイオン-電気伝導性を有していることを意味する。

【0036】その上、燃料電池はまた、全ての層（アノード、電解質、カソード）が、本質的に均一に本発明において少なくともカソードが含有する物質として記載した物質を含むように構成することもできる。というのは、本発明の燃料電池のために記載したペロブスカイト型の物質の幾つかは、穏和な酸素分圧下で顕著なイオン伝導性を示すからである。従って、これらの物質を、原則としてWeppner (EP-A-0190605) によって開示されたような単一成分を含む燃料電池を製造するために使用することができ、ガスと接触する層が外来元素によってドーピングされていてもよい。この場合には、電極のためのセパレーターが不必要であり、固体／固体界面を通過するイオンの輸送の抑制が不必要であるという利点がある。この場合の電子伝導性はアノードおよびカソードでの酸素分圧によって誘発される。この物質は、カソード側ではp型伝導性であり、アノード側ではn型伝導性である。その上、連続的なコーティングのような好適な方法により組成に関して意識的に勾配をもたせることもでき、全体として層の様々な領域で上述の機能（カソード-電解質-アノード）が果たされるようにすることもできる。

【0037】上述の層は、当業者に公知の方法により、例えばゾルゲル法、スリップ法、化学蒸着 (CVD) 法、熱スプレー法、または印刷法により製造することができ、所望により熱による後処理を行ってもよい。

【0038】機械的安定性を増加させるために、上述の層は多孔質の支持体、特に金属の多孔質支持体上に設けてもよく、この支持体が電気伝導性を有している場合には、同時に集電装置として動作させることもできる。

【0039】工業的に有用な電圧を発生させるために、上述のように構成された個々の電池を、当業者に公知の方法により、例えば双極子板を用いて重積したセルスタックの形態で、または個々の電池間にチューブ片を挿入することにより、直列に接続することができる。

【0040】必要な燃料電池または装置に導入するガスの予熱、または燃料電池または装置から放出するガスの

放熱は、同様に当業者に公知の方法によって、例えば供給ガスと排出ガスとの熱交換によって行うことができる。排出されるアノードガスが燃焼可能な成分をまだ適当な量だけ含んでいる場合には、例えば、連結した熱および電力ステーションにおいて後続燃焼させて機械的および／または熱エネルギーを回収してもよい。

【0041】本発明による燃料電池は、300～800℃、特に500～600℃の燃料電池温度において電気エネルギーの発生のために使用することができる。燃料ガスとしては、水素、一酸化炭素、メタン、1種以上の

有機化合物、またはこれらの混合物を使用することができる。有機化合物としては炭化水素またはアルコールが挙げられる。

【0042】その上、本発明は、備え付けの装置または自動車、商品輸送車、航空機、または潜水艦における電気エネルギーおよび／または熱の発生のために本発明の燃料電池を使用する方法に関する。自動車、商品輸送車、航空機、または潜水艦において、電気エネルギーは推進エネルギーおよび／または補助エネルギーとして使用される。

フロントページの続き

(72)発明者 ハルトヴィッヒ、フォス
ドイツ、67227、フランケンタール、ヴァ
インビートルング、19
(72)発明者 アンドレアス、フィッシャー
ドイツ、67067、ルートヴィッヒスハーフ
ェン、ダウナー、シュトラッセ、27

(72)発明者 ヴェルナー、ヴェブナー
ドイツ、24226、ハイケンドルフ、バーバ
ーヴェーク、12
(72)発明者 インゴルフ、フォイクト
ドイツ、07743、イエーナ、アン、デア、
オイレ、24

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 EE13 HH00
HH08
5H026 AA06 HH00 HH08